

Requested document: [JP2002308678 click here to view the pdf document](#)

POROUS CERAMICS AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Patent Number: JP2002308678
Publication date: 2002-10-23
Inventor(s): MIYANAGA TOMOMASA; KOMURA OSAMU
Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
Requested Patent: ☐ [JP2002308678](#)
Application Number: JP20020006820 20020116
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B38/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain porous ceramics having uniform and fine closed pores and to provide a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The porous ceramics having uniform and fine closed pores are obtained by mixing metal powder as the precursor of the ceramics with a sintering aid, heat treating the mixture by microwave heating to nitride or oxidize the metal powder from its surfaces, and diffusing the metals into the nitrides or oxides formed as the shells of the metals. Because the porous ceramics obtained by this method have a high proportion of the closed pores and a uniform dispersion state, the ceramics show excellent characteristics when used for electronic circuit boards, or the like, requiring resistance against moisture absorption, a low dielectric constant, low dielectric loss and high mechanical strength.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-308678

(P2002-308678A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 4 B 38/00

識別記号

3 0 3

3 0 4

F I

C 0 4 B 38/00

テームコード* (参考)

3 0 3 Z 4 G 0 1 9

3 0 4 Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-6820 (P2002-6820)

(22) 出願日 平成14年 1 月16日 (2002. 1. 16)

(31) 優先権主張番号 特願2001-32245 (P2001-32245)

(32) 優先日 平成13年 2 月 8 日 (2001. 2. 8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号

(72) 発明者 宮永 倫正

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 小村 修

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100078813

弁理士 上代 哲司 (外 4 名)

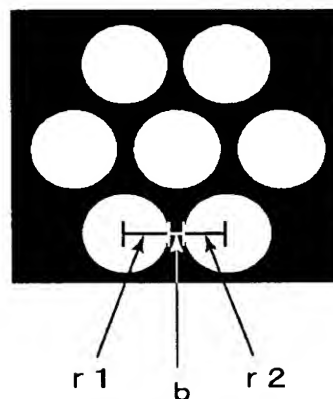
Fターム (参考) 4G019 FA11 GA04

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミックスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均一かつ微細な閉気孔を有する多孔質セラミックスとその製造方法を得る。

【解決手段】 セラミックスの前駆体である金属の粉末と焼結助剤を混合し、マイクロ波加熱により熱処理することにより金属粉末をその表面から窒化または酸化反応させ、金属を該金属の外殻に形成した窒化物または酸化物へ拡散させることで、均一かつ微細な閉気孔を有する多孔質セラミックスを得る。本発明の多孔質セラミックスは、閉気孔の割合が高く均一に分散しているので、耐吸湿性と低誘電率、低誘電損失が要求されまた機械的強度も必要である電子回路基板等に用いれば優れた特性を発揮する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対密度が70%未満であり、全気孔中の閉気孔の割合が50%以上であることを特徴とする多孔質セラミックス。

【請求項2】 相対密度が50%未満であり、全気孔中の閉気孔の割合が90%以上であることを特徴とする多孔質セラミックス。

【請求項3】 任意の断面において、隣接する2つの空孔の半径 r_1 、 r_2 とセラミックス部の幅 b とが、 $(r_1 + r_2) / b > 1$ であることを特徴とする請求項1または2記載の多孔質セラミックス。

【請求項4】 構成相がセラミックスと酸化珪素相とから成ることを特徴とする請求項1～3記載の多孔質セラミックス。

【請求項5】 前記セラミックスが窒化珪素、酸化珪素、窒化アルミニウムまたは酸化アルミニウムのいずれかであることを特徴とする請求項1～4記載の多孔質セラミックス。

【請求項6】 少なくとも一部の絶縁層が請求項1～5記載のセラミックス材料からなることを特徴とするセラミックス回路基板。

【請求項7】 多孔質セラミックスの前駆体である金属粉末からなる成形体を作製し、反応ガス中で熱処理することにより多孔質セラミックスを得ることを特徴とする多孔質セラミックスの製造方法。

【請求項8】 前記成形体をマイクロ波照射下で熱処理することにより、中空化したセラミックス粒子からなる多孔質セラミックスを得ることを特徴とする請求項7記載の多孔質セラミックスの製造方法。

【請求項9】 金属粉末がシリコンであり、多孔質セラミックスが窒化珪素または酸化珪素であることを特徴とする請求項7記載の多孔質セラミックスの製造方法。

【請求項10】 金属粉末がアルミニウムであり、多孔質セラミックスが窒化アルミニウムまたは酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項7記載の多孔質セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種配線回路基板等に用いられる電気絶縁材料や軽量で耐吸湿性の構造材料である多孔質セラミックスおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 セラミックスは、各種構造材料や電子部品材料として用いられる材料であるが、近年さらなる軽量かつ高強度化あるいは電気的特性の改善などその特性の向上が求められている。例えば、半導体製造装置部品として使用されるウェハー搬送ステージや描画用ステージ等では、高精度、高速度駆動のためにステージ材のさらなる軽量化が求められている。また、電子機器に用い

られる回路基板や絶縁材料等においては、昨今の高周波化に伴い、より低誘電率、低誘電損失の材料が強く求められるようになってきている。

【0003】 そのために、セラミックスを多孔質にして用いることが有効であると考えられる。例えば、セラミックスの相対密度を50%に低減すれば、その重量を50%低減できる。また、空気は誘電率が約1であり、誘電損失が0と優れた電気絶縁性を示すので、多孔質セラミックスは、低誘電率、低誘電損失が求められる材料として望ましい特性が得られる。

【0004】 しかし、単にセラミックス焼結体の焼結工程での制御によって微細な気孔が均一に分散された多孔質焼結体を得ることは困難である。通常の場合は、粗大気孔の発生による強度の低下や特性が不均一になるといった問題が生じる。また、得られた多孔質焼結体の気孔はほとんどが開気孔であるので、セラミックス本来の耐湿性が損なわれ、水分による電気的特性（誘電率、誘電損失）の著しい悪化や各種特性のバラツキなど実用上望まれる特性が得られないという問題もあった。

【0005】 そこで、微細な閉気孔からなる多孔質材料を得る手法が種々考案されている。例えば、特開平3-177372号公報には、韌性の向上を目的として、熱膨張係数の異なる相を含有させることにより、閉気孔を合計したときの体積比が0.07～27.5%であるSiC基多孔質焼結体が開示されている。しかし、この方法では、27.5%以上の閉気孔を有するSiC基多孔質焼結体を得ようとすれば、耐酸化性の低下や、気孔径が増大するという問題がある。

【0006】 また、特開平5-310469号公報には、直径2～10 μ mの閉気孔率が5～15%である高純度カルシア焼結体が示されている。この焼結体を得る方法は、炭酸カルシウムと水との泥漿中にフェノールアルデヒドのような起泡剤あるいはカーボンブラックのような可燃性微粉を混合して焼成することによるとある。しかしこの方法では、閉気孔内に起泡剤あるいは可燃性微粉の残渣が存在し、また起泡剤を増すと形状の保持が困難になるので、閉気孔率を大きくすることができないという問題がある。

【0007】 さらに、特開平6-157157号公報には、セラミックス内部の閉気孔の圧力と焼成炉内の圧力を平衡させることにより、閉気孔を形成した軽量かつ高強度なセラミックスが示されている。しかし、この方法では、気孔径を制御することが困難であるという問題がある。

【0008】 また、特開平11-116333号公報には、ホウケイ酸ガラスを熱処理で分相化し、可溶性相を溶出させ、粉碎した後、表面のみを火炎で溶融させて閉気孔化することにより、ナノメーターオーダーの閉気孔を持つ多孔質ガラスを調整する。このガラスを結晶化熱処理して得た多孔質骨材を使用して、ガラス/骨材/樹

脂球の混合物を調整し、グリーンシート積層法でセラミックス回路基板を作製する方法が示されている。この方法で得られるセラミックス回路基板の比誘電率は2以下で、熱膨張係数は $13 \sim 17 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である。この方法では、熱処理で分相化し、可溶性相を溶出する材料に限定される。また、プロセスが複雑であるばかりでなく、異なる相に複合化して用いる必要があるため、本来の機械的、電気的特性が得られない。さらに、一旦閉気孔が雰囲気中にさらされ、水分の吸着などが生じるとこれを完全に解離、制御することは困難であるという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように閉気孔を形成させる従来の技術は、起泡剤や溶融物あるいは熱膨張係数の異なる相等マトリックス相とは異なる第2相を添加する必要があるため、第2相あるいは第2相の残渣により電気的、機械的特性が大きく低下するという問題がある。また、気孔率を大きくするとマトリックス骨格が形成できなくなったり、気孔径が制御できなくなるなど、形成できる気孔率、気孔径に限界があった。そこで、本発明は、上記問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明は、均一かつ微細な閉気孔を有する多孔質セラミックスとその製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の多孔質セラミックスは、相対密度が70%未満であり、全気孔中の閉気孔の割合が50%以上である。さらには、相対密度が50%未満であり、全気孔中の閉気孔の割合が90%以上である。通常多孔質セラミックスの場合図2に模式的に示すように粒子間が気孔となっているのに対し、本発明の多孔質セラミックスは、図1に模式的に示すように粒子が中空状となった構造を有するので、緻密質部分（骨格部）がネットワーク状に連続した構造となる。かつ粗大な空孔を含まないので、従来の多孔質セラミックスより優れた機械的強度を有する他、条件によっては高熱伝導性が得られる。特に、粒子が中空化するため均一な径の空孔が分散した構造を有する多孔質セラミックスにおいて、多孔質セラミックスの任意の断面において、隣接する2つの空孔の半径 r_1 、 r_2 とセラミックス部の幅 b とが、 $(r_1 + r_2) / b > 1$ とすることができる。より好ましくは、 $(r_1 + r_2) / b > 2$ である。また、構成相がセラミックスと酸窒化物相とから成る多孔質セラミックスである。さらに、前記セラミックスが窒化珪素、酸化珪素、窒化アルミニウムまたは酸化アルミニウムのいずれかである。

【0011】また、少なくとも一部の絶縁層が前記多孔質セラミックス材料からなることを特徴とするセラミックス回路基板である。

【0012】また、本発明の多孔質セラミックスは、多

孔質セラミックスの前駆体である金属粉末からなる成形体を作製し、反応ガス中で熱処理する製造方法によって得ることができる。さらに、前記成形体をマイクロ波照射下で熱処理することにより、中空化したセラミックス粒子からなる多孔質セラミックスを得ることができる。また、金属粉末がシリコンであり、多孔質セラミックスが窒化珪素または酸化珪素である。あるいは、金属粉末がアルミニウムであり、多孔質セラミックスが窒化アルミニウムまたは酸化アルミニウムである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質セラミックスについて、その製造方法も絡めて以下詳述する。本発明の多孔質セラミックスは、金属粉末と焼結助剤粉末とを準備する工程と、これらの粉末を混合し混合粉末とする工程と、同混合粉末を成形し成形体とする工程と、同成形体を窒素または酸素の存在する雰囲気下で焼結し、金属窒化物または金属酸化物の焼結体とする工程とを含む方法によって得られる。閉気孔は、セラミックスの前駆体である金属粉末を中空化することによって得られる。相対密度と全気孔中の閉気孔の割合は、出発原料である金属粉末の粒度によって制御することができる。金属粉末は、市販の高純度金属粉末を用いることができる。しかし、金属粉末の表面には、自然酸化膜やその後の熱処理により熱酸化膜が形成される。酸化物セラミックス以外の場合は、これらの酸化膜の量によって中空化の度合いが著しく変化するので、金属粉末中の酸素量の制御は重要である。酸素量は、金属酸化物に換算して、0.4mol%以上、1.5mol%以下の範囲のものを選択することが望ましい。

【0014】金属粉末の平均粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満になると比表面積が大きいため、前記酸素量の制御が困難となり、また $15 \mu\text{m}$ 以上では、完全に中空化するための反応時間が長くなるので経済的ではない。

【0015】前記金属粉末に焼結助剤として希土類酸化物を添加する。希土類酸化物は、 Yb_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 から選ばれる少なくとも一種類を金属粉末に対して0.2mol%以上2.5mol%以下添加することが好ましい。0.2mol%未満では、金属の拡散が促進されず中空化が十分に行われにくい。また、2.5mol%以上では、全気孔率が低下しやすくなる。従来、セラミックスの焼結助剤として知られている Fe_2O_3 や Al_2O_3 などは、本発明の場合、中空化が十分に行われにくいので好ましくない。また、添加する焼結助剤の平均粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、凝集等が生じやすくなるので取扱が困難となり、また $1 \mu\text{m}$ 以上では、金属粉末の窒化または酸化反応が進行しにくくなる。また、金属粉末の表面の酸化膜が反応を妨げる場合は、上記焼結助剤に加えて、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属

あるいはそれら金属の酸化物を第2の焼結助剤として添加することが好ましい。第2の焼結助剤の添加量は0.1mol%以上1.5mol%以下が好ましく、その平均粒径は、0.1 μ m以上2 μ m以下が好ましい。

【0016】金属粉末と焼結助剤および必要に応じて有機バインダーを添加して、既存のボールミルや超音波混合などの方法により、混合する。混合後、乾燥させる。その後、所定の形状に成形し、成形体を得る。成形は、通常の乾式プレス成形法、押し出し成形法、ドクターブレード成形法および射出成形法のような公知の成形法を用いることができ、所望する形状に合わせて品質上・生産上最も望ましい成形方法を選べばよい。なお成形に先立ち混合後の混合粉末を顆粒状に造粒し、予めその嵩密度を高め、成形性を高めることもできる。前記有機バインダーは、成形性をさらに向上させる場合に添加するものである。

【0017】前記成形体を窒素または酸素を含有する雰囲気ガス中で熱処理により、金属の窒化または酸化反応を進行させることで、個々の金属粉末が中空化するとともに、反応した隣接する金属粉末の窒化物または酸化物どうしが一体化し、微細な閉気孔を有する多孔質セラミックスを得ることができる。図3、4に模式的に示すように、まず金属粉末の表面が窒化または酸化する。熱処理を進めると、窒化あるいは酸化反応の際、金属が外周の窒化物あるいは酸化物側へ拡散して窒化または酸化反応が進行して中空化している模様である。このため、最終的には金属粉末であった部分が空孔となる。中空化の度合いは、出発原料である金属粉末中に含まれる酸素量や、焼結助剤の種類あるいは熱処理方法によって異なる。個々の閉気孔の大きさは、基本的には、出発原料である金属粉末の粒度に依存する大きさとなるので、金属粉末の粒径が均一であれば、閉気孔の大きさは均一であり、粗大な閉気孔が含まれることはない。

【0018】熱処理は、カーボンヒーター炉等で行うことができる。金属粉末の拡散を促進し、粒成長による中空構造の消失を抑制するために、マイクロ波を用いた熱処理が好ましい。特に20GHz以上の周波数のマイクロ波を照射して加熱すると、金属粉末の外殻に形成される金属窒化物あるいは金属酸化物への金属の拡散をより促進することができるので、金属粉末の中空化が容易になるので好ましい。

【0019】熱処理温度は、出発原料の金属粉末によって好ましい温度範囲が異なるので、以下に、Siを窒化してSi₃N₄の多孔質セラミックスを得る場合を例に上げて詳述する。Siを窒化する熱処理温度は、1200℃以上が好ましい。1200℃未満では金属粉末の窒化反応の進行が遅くなり、経済的ではない。また、カーボンヒーター加熱では1500℃以下、マイクロ波加熱では1750℃以下の温度が好ましい。これ以上の温度では金属窒化物の相変態や粒成長が生じるので、中空化構

造が変化して本発明の多孔質セラミックスを得ることが困難となる。

【0020】また、最高温度までの昇温は、2段階以上に分けて階段状に昇温するのが好ましい。これは、金属の窒化反応は発熱反応であるので、一度に最終焼結温度まで昇温すると、自らの発熱によって温度が金属の融点を超え、金属の溶融が発生するためである。金属の溶融が発生すると、未反応の溶融塊となり粗大な空孔が発生したり、成形体から溶出したりするので多孔質セラミックスの機械的、電気的特性の劣化を引き起こす。他の金属粉末を出発原料とする場合や酸化反応させる場合でも、温度条件は変わるが、2段階以上に分けて階段状に昇温することが好ましいことに変わりはない。

【0021】熱処理時の雰囲気は、窒化物を得ようとする場合は、N₂あるいはNH₃を含む非酸化性雰囲気とする。酸化物を得ようとする場合は、O₂を含む酸化性雰囲気とする。いずれの場合も圧力に限定はないが、1気圧(101kPa)以上5気圧(507kPa)以下が好ましい。

【0022】以上のようにして得られる本発明の多孔質セラミックスは、金属粉末の個々の粒子が中空化することにより、均一な径の空孔が分散した組織となる。実質的に無機セラミックス単一層の多孔質セラミックスである。このため、耐吸湿性に優れ、低誘電率、低誘電損失である多孔質セラミックスである。相対密度は70%未満であり全気孔中の閉気孔の割合は50%以上となる。さらに、原料金属粉末の平均粒径、表面の酸素量、焼結助剤の種類、焼結条件を選べば、相対密度が50%未満で全気孔中の閉気孔の割合が90%以上とすることができる。

【0023】本発明の多孔質セラミックスの任意の断面において、図1に示すように隣接する空孔の半径をそれぞれr₁、r₂とし、セラミックス部の厚みをbとすると、(r₁+r₂)/b>1となるものができる。つまり原料金属粉末の平均粒径、表面の酸素量、焼結助剤の種類、焼結条件を選べば、空孔の直径がセラミックスの厚みの2倍以上とすることができる。より好ましくは、(r₁+r₂)/b>2である。

【0024】このような組織にすることによって、誘電損失をより低減することができる。また、本発明の多孔質セラミックスの誘電損失は、10⁻⁴程度以下となる。機械的特性として、3点曲げによる抗折強度は、150MPa以上であり、優れた電気的、機械的特性を有する多孔質セラミックスである。

【0025】本発明の多孔質セラミックスの材料系や製造方法は、限定されるものではないが、特に、Si₃N₄、SiO₂、AlN、Al₂O₃等の材料において構造材料や電子材料として有用である。セラミックスの前駆体として、SiあるいはAlの金属粉末を出発原料として使い、この金属粉末を窒化あるいは酸化させる反応

過程で、金属元素の外殻への拡散を促進することによって、均一な空孔が微細に分散した多孔質セラミックスを容易に得ることができる。

【0026】

【実施例】実施例1

平均粒径1 μ mのSi粉末と焼結助剤として、平均粒径0.8 μ mの表1記載の希土類酸化物をSi粉末に対し0.8mol%を準備した。各粉末はいずれも市販のものである。尚、Si粉末表面の酸素量は、不活性ガス融解、赤外線検出法で測定し、SiO₂換算で0.7mol%であることを予め確認したものを用意した。準備した各粉末を、エチルアルコールを溶媒として、24時間ボールミル混合した。混合後、自然乾燥し、乾式プレスを用いて、 ϕ 23x3mmと4.5x7x45mmのサイズに成形した。この成形体を大気圧の窒素雰囲気中で周波数28GHzのマイクロ波加熱により、1200℃で3時間保持した後1400℃に昇温し3時間保持した。2段階で昇温した理由は、シリコンの窒化反応が、1400℃において発熱反応($Si + 2/3 N_2 = 1/3 Si_3N_4 + 64 kJ$)であるので、一度に1400℃まで昇温すると自らの発熱によって、温度が1400℃以上になりSiの溶融などが発生したためである。自然冷却後、 ϕ 20x1mmならびに3x4x40mmのサイズに外周研削盤と平面研削盤を用いて仕上げ加工した。仕上げ加工した焼結体を用いて、次のようにして各特性を測定した。尚、焼結体は、X線回折によって、金属Siは残存しておらず、すべてSi₃N₄になっていることを確認した。

【0027】全気孔率は、焼結体の寸法と重量から見かけの密度を算出し、また理論密度を焼結助剤の添加量か

ら混合則により計算して求め、次の式から求めた。(1-見かけ密度/理論密度)x100(%)。

【0028】閉気孔比率は、水銀ポロシメーターにより、閉気孔容積を測定し、次の式により算出した。(全気孔容積-開気孔容積)/全気孔容積x100(%)

【0029】隣接する空孔の半径r1、r2及びセラミックス部の厚みbは、焼結体を切断し、断面を研磨後、SEM観察した。そのSEM写真により、空孔の中心点を2次元で重心位置となる点として定め、図1に示すように、任意の隣接する空孔の中心点を結び、空孔の半径r1、r2とセラミックス部の厚みbを測定した。50箇所を測定した結果の平均値を表1に示す。

【0030】電気的特性として、1GHzにおける誘電損失(tan δ)をJISC2141に規定された測定方法によって測定した。また機械的特性として、JIS R1601に規定された強度試験片形状に仕上げ、3点曲げ強度を同規定に基づいて測定した。これらの結果を表1に示す。また、参考のためにSi₃N₄を原料とする緻密な焼結体の特性を参1として、Si₃N₄を原料として特開平9-249457号公報に示された方法により作製した多孔体の特性を参2として、SiO₂多孔体の特性を参3として表1にあわせて示す。尚、参1と参2の参考例の焼結助剤であるY₂O₃の添加量は、5mol%であり、参1の緻密体にはY₂O₃の他にAl₂O₃を3wt.%含有させたものである。参3のSiO₂は添加剤を含有させず、ホウケイ酸ガラスから可溶性相を溶出したものである。

【0031】

【表1】

No	焼結助剤の種類	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	(r1+r2)/b	tan δ (x10 ⁻⁵)	抗折強度 (MPa)
1*	La ₂ O ₃	58	10	0.8	120	40
2*	Nd ₂ O ₃	59	20	0.54	110	50
3	Sm ₂ O ₃	88	98	2.66	5	300
4	Er ₂ O ₃	80	92	2.43	12	250
5	Gd ₂ O ₃	65	65	1.81	70	190
6	Y ₂ O ₃	60	65	2.01	70	220
7	Yb ₂ O ₃	78	99	2.61	6	300
8*	Al ₂ O ₃	28	2	0.3	320	60
9*	Fe ₂ O ₃	38	<1	0.2	400	50
参1	Y ₂ O ₃	0	0	0	350	
参2	Y ₂ O ₃	52	51	0.9	600	
参3	---	75	75	1.8	1000	

*印は比較例

50 【0032】表1から判るように、本願発明の焼結助剤

を添加して得られる焼結体は、気孔率が50%以上すなわち相対密度が50%以下であり、閉気孔の比率は、50%以上である。また誘電損失は、従来の多孔質セラミックスに比べて、 1×10^{-4} 以下と低く、抗折強度は150MPa以上と優れた電氣的、機械的特性を有していることがわかる。また、 $(r_1 + r_2)/b$ の値は、焼結助剤を選べば、1以上すなわち空孔の直径がセラミックス部と同等以上である多孔質セラミックスとなっている。空孔の直径は、例えばNo3の試料で、 $0.7 \mu\text{m}$ であった。

【0033】実施例2

平均粒径1、10、 $15 \mu\text{m}$ の3種類のSi粉末と焼結助剤として、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の Sm_2O_3 をSi粉末に対し1.0mol%を準備した。各粉末はいずれも市販のものである。実施例1と同様の方法で、混合、成形、焼結、仕上加工を行った。Si粉末の表面酸素量ならびに全気孔率、閉気孔比率及び誘電損失を実施例1と同様に測定した結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

No	Si粉末 粒径 (μm)	表面酸素量 (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)
10	1	1.028	72	92	10
11	10	0.860	76	96	10
12	15	0.520	60	65	90

【0035】表2からわかるように、Si粉末表面の酸素量(SiO₂換算)は、粉末の平均粒径が大きいほど少なくなる。全気孔率、閉気孔比率および誘電損失は、出発原料であるSi粉末の平均粒径によって異なることが判る。

【0036】実施例3

平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のSi粉末と焼結助剤として、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の Yb_2O_3 をSi粉末に対し表3の割合で準備した。

Si粉末表面の酸素量は、SiO₂換算で0.7mol%のものとした。各粉末はいずれも市販のものである。これらの粉末を用いて、実施例1と同様の方法で、混合、成形、焼結、仕上加工を行った。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率及び誘電損失を実施例1と同様に測定した結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

No	焼結助剤添加量 (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)
13*	0.08	65	30	100
14	0.39	67	98	10
15	1.5	60	86	40
16*	2.6	42	45	220

*印は比較例

【0038】表3からわかるように、焼結助剤の添加量が0.2mol%未満の場合、全気孔率は、65%すなわち相対密度が35%と50%未満であるが、閉気孔の比率は30%と低くなっており、焼結工程でのSi粒子の中空化が十分に行われていない。また、添加量が2.5mol%を超えると全気孔率は、42%すなわち相対密度は58%と70%未満であるが、閉気孔の比率は45%と低くなっており、粒成長により閉気孔の割合が少なくなったことがわかる。

【0039】実施例4

平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のSi粉末と焼結助剤として、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の Er_2O_3 をSi粉末に対し0.6mol%を準備した。Si粉末表面の酸素量は、SiO₂換算で表4に記載のものを使用した。これらの粉末を用いて、実施例1と同様の方法で、混合、成形、焼結、仕上加工を行った。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率及び誘電損失を実施例1と同様に測定した結果を表4に示す。

【0040】

【表4】

No	表面酸素量 (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)
17*	0.174	67	48	90
18	0.434	65	80	40
19	0.860	70	90	20
20*	1.691	50	35	220
21*	3.271	40	5	250

*印は比較例

【0041】表4からわかるように、出発原料であるSi粉末の表面の酸素量によって、できる焼結体の特性が異なる。すなわち、Si粉末の表面の酸素量が、SiO₂換算で、0.4mol%未満であると、全気孔率は67%すなわち相対密度は33%と50%未満であるが、閉気孔の比率は48%と少なく、Si粒子の中空化が十分に行われていない。また、1.5mol%を超えると、閉気孔の比率が50%未満となっており、粒成長により中空化の構造が変化していることがわかる。

【0042】実施例5

平均粒径1 μ mのSi粉末と焼結助剤として、平均粒径0.8 μ mのEr₂O₃をSi粉末に対し0.8mol%を準備した。Si粉末表面の酸素量は、SiO₂換算で

0.7mol%のものを使用した。これらの粉末を用いて、実施例1と同様の方法で、混合、成形を行った。成形体を大気圧の窒素雰囲気下で、28GHzのマイクロ波加熱により、表5の条件で焼結した。ここで、1150*6は1150℃で6時間保持したことであり、1200*3+1400*3とは、1200℃で3時間保持した後、1400℃に昇温して3時間保持したことを示す。焼結体の仕上加工を実施例1と同様に行った。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率、 $(r_1+r_2)/b$ の値及び誘電損失を実施例1と同様に測定した結果を表5に示す。尚、 $(r_1+r_2)/b$ の値は、50箇所を測定した結果の平均値である。

【0043】

【表5】

No	焼結条件	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	$(r_1+r_2)/b$	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)
22*	1150*6	78	28	0.50	120
23	1200*3+1 400*3	80	92	2.43	12
24	1300*3+1 500*3	80	90	2.40	7
25	1300*3+1 700*3	79	88	2.01	9
26*	1300*3+1 800*3	29	35	0.80	100

*印は比較例

【0044】表5からわかるように、焼結温度が1200℃未満の場合、焼結時間が6時間程度ではSi粒子の中空化が十分行われない。このため、閉気孔の比率が、28%と低く、 $(r_1+r_2)/b$ の値は0.5すなわち空孔の直径がセラミックス部の1/2という組織になっており、誘電損失は 120×10^{-5} と高いことが判る。また、焼結温度が、1800℃の場合は、粒成長と相変態により、中空化の構造が変化し緻密化したことがわかる。焼結温度が、1200℃～1750℃では、

$(r_1+r_2)/b$ の値が2以上であり、誘電損失は、 12×10^{-5} 以下と優れていることがわかる。

【0045】実施例6

実施例5と同様のSi粉末とEr₂O₃粉末を準備した。これらの粉末を用いて、実施例1と同様の方法で、混合、成形を行った。成形体を大気圧の窒素雰囲気下で、カーボンヒーター加熱により、表6の条件で焼結した。尚、焼結条件は実施例5と同じ表記である。焼結体の仕上加工を実施例1と同様に行った。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率、 $(r_1+r_2)/b$ の値及び誘電損失

を実施例1と同様に測定した結果を表6に示す。尚、
($r_1 + r_2$)/ b の値は、50箇所を測定した結果の
平均値である。

【0046】

【表6】

No	焼結条件	全気孔率 (%)	閉気孔比 率 (%)	($r_1 + r_2$)/ b	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)
27*	1150*6	55	25	0.27	200
28	1300*3+1 500*3	50	65	2.01	100
29	1200*3+1 400*3	55	70	2.50	80
30*	1300*3+1 800*3	20	30	0.54	160

*印は比較例

【0047】表6からわかるように、焼結温度が1200℃未満の場合、焼結時間が6時間程度ではSi粒子の中空化が十分行われない。また、焼結温度が、1800℃の場合は、粒成長と相変態により、中空化の構造が変化し緻密化したことがわかる。また、表5と表6とを比較すると、マイクロ波による加熱の方が、閉気孔の比率が高くなり、誘電損失は低くなることがわかる。これは、マイクロ波の方が、効率よく加熱できるためシリコンの外殻への拡散反応がより促進されるためであると考えられる。

【0048】実施例7

平均粒径5 μ mのAl粉末と焼結助剤として、平均粒径0.8 μ mのY₂O₃及び平均粒径0.5 μ mのMgOをAl粉末に対し表7の割合で準備した。各粉末はいずれも市販のものである。尚、Al粉末表面の酸素量は、実

例1の方法で測定し、Al₂O₃換算で表7に示すとおりであった。準備した各粉末を、エチルアルコールを溶媒として、24時間ボールミル混合した。混合後、自然乾燥し、乾式プレスを用いて、 ϕ 23x3mmと4.5x7x4.5mmのサイズに成形した。この成形体を大気圧の酸素雰囲気中で周波数28GHzのマイクロ波加熱により、900℃で3時間保持した後1250℃に昇温し3時間保持した。得られた焼結体をX線回折で測定したところ、金属Alは残っておらずすべてAlNになっていることを確認した。焼結体の仕上加工を実施例1と同様に行った。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率、($r_1 + r_2$)/ b の値及び誘電損失を実施例1と同様に測定した結果を表7に示す。尚、($r_1 + r_2$)/ b の値は、50箇所を測定した結果の平均値である。

【0049】

【表7】

No	酸素量 (mol%)	Y ₂ O ₃ (mol%)	MgO (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	($r_1 + r_2$)/ b	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)
31*	0.5	0.05	0.2	70	20	0.6	110
32	0.7	0.2	0.6	60	70	2.1	40
33*	1.6	0.3	1.6	30	15	0.4	160

*印は比較例

【0050】表7から判るように本発明のAlN多孔質セラミックスであるNo32は、全気孔率が60%すなわち相対密度が40%と70%未満であり、閉気孔の割合は、70%と50%以上となっている。また、誘電損失も低い優れた多孔質セラミックスである。

【0051】実施例8

平均粒径5 μ mのAl粉末と焼結助剤として、平均粒径0.8 μ mのSm₂O₃及び平均粒径0.5 μ mのLi₂OをAl粉末に対し表8の割合で準備した。各粉末はいずれも市販のものである。準備した各粉末を、エチルアルコールを溶媒として、24時間ボールミル混合した。混合後、自然乾燥し、乾式プレスを用いて、 ϕ 23x3

mmと4.5x7x4.5mmのサイズに成形した。この成形体を大気圧の酸素雰囲気中で周波数28GHzのマイクロ波加熱により、800℃で3時間保持した後1200℃に昇温し3時間保持した。得られた焼結体をX線回折で測定したところ、金属Alは残っておらず、すべてAl₂O₃になっていた。焼結体の仕上加工を実施例1と同様に行った。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率、($r_1 + r_2$)/ b の値及び誘電損失を実施例1と同様に測定した結果を表8に示す。尚、($r_1 + r_2$)/ b の値は、50箇所を測定した結果の平均値である。

【0052】

【表8】

No	Sm_2O_3 (mol%)	Li_2O (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	$(r_1 + r_2) / b$	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)
34*	0.01	0.2	52	30	0.7	10.6
35	0.2	0.6	55	60	2.05	12
36*	0.09	1.6	20	12	0.4	110

*印は比較例

【0053】表8から判るように、本発明の Al_2O_3 多孔質セラミックスであるNo35は、全気孔率が55%であり、閉気孔の割合は60%であり、誘電損失も低いセラミックスである。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、他の材料に比べて、また従来の方法と比べて、閉気孔の割合が高くかつ閉気孔が均一に分散した多孔質セラミックスを得ることができる。本発明の多孔質セラミックスは閉気孔の割合が高く、電気的機械的特性に優れているので、耐吸湿性と低誘電率、低誘電損失が要求された機械的強度も必要である電子回路基板などに用いれば優れた特性を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の多孔質セラミックスの断面組織の模

式図である。

【図2】従来の多孔質セラミックスの断面組織の模式図である。

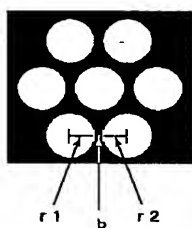
10 【図3】本願発明の多孔質セラミックスの焼結過程を示したもので、(a)は成形した状態、(b)は焼結初期の状態、(c)は焼結が完了した状態を示す。

【図4】本願発明の多孔質セラミックスの焼結過程における1つの金属粒子の変化を模式的に説明する図であって、(a)は焼結前の状態、(b)は焼結初期の状態、(c)は焼結が進行した状態、(d)は焼結が完了した状態を示す。

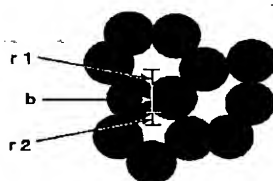
【符号の説明】

- 1 金属粉末粒子
- 20 2 金属の窒化物または酸化物
- 3 空孔

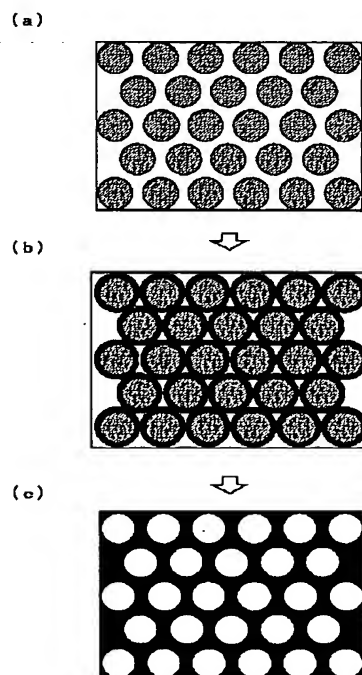
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

